# (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



## 

(43) Date de la publication internationale 2 août 2001 (02.08.2001)

**PCT** 

(10) Numéro de publication internationale WO 01/55226 A2

(51) Classification internationale des brevets7:

\_\_\_\_

C<sub>08</sub>F

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/00184

(22) Date de dépôt international :

19 janvier 2001 (19.01.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité : 00/00832 24 janvier 2000 (24.01.2000) FR

(71) **Déposant** (pour tous les États désignés sauf US): ATO-FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): RION-DEL, Alain [FR/FR]; 74, rue Nationale, F-57600 Forbach (FR). TEMBOU N'ZUDIE, Denis [FR/FR]; 10, parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR). VANHOYE, Didier [FR/FR]; 9, rue du Moulin, F-60600 Breuil le Vert (FR).

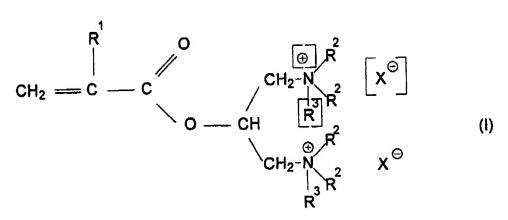
(74) Mandataire: RIEUX, Michel; Atofina, Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SALINE AQUEOUS DISPERSIONS OF WATER SOLUBLE (CO)POLYMERS BASED ON CATIONIC MONOMERS, METHOD FOR MAKING SAME AND USES THEREOF

(54) Titre: DISPERSIONS AQUEUSES SALINES DE (CO)POLYMERES HYDROSOLUBLES A BASE DE MONOMERES CATIONIQUES, LEUR PROCEDE DE FABRICATION ET LEURS APPLICATIONS



(57) Abstract: The invention concerns a saline aqueous dispersion of a water soluble (co)polymer obtained from a composition of water soluble monomers, comprising for 100 mole parts, 2 to 100 mole parts of at least a compound of formula (I) wherein:  $R^1 = H$  or  $-CH_3$ ;  $R^2 = -CH_3$ ;  $-C_2H_5$ ;  $-C_3H_7$  or  $-C_4H_9$ ; and compound (I) is optionally quaternized on one of the nitrogen atoms, which is symbolised by the fact that the associated  $R^3$  and X and + are within square brackets; when compound (I) is quaternized on a single nitrogen, R3 and X represent the following: (1)  $R^3 = CH_2C_6H_5$ ; and X = CI or  $CH_3OSO$ ; or (2)  $R^3 = -(CH_2)_pCH_3$  with p an integer from 3 to 11; and X represents Br or Ir; when compound (I) is quaternized on both nitrogen atoms, both X can be identical or different and the both  $R^3$ 's can be identical or different, in which case (3)  $R^3 = -CH_2-C_6H_5$ ; and X = CI; or (4)  $R^3 = -(CH_2)_pCH_3$  with p an integer from 3 to 11; and X = R or Ir; (5) among compounds (I) quaternized on both nitrogen atoms and having both  $R^3$  different, if one of the  $R^3 = -CH_3$ ,  $-C_2H_5$  or  $-C_3H_7$ ; and X = CI or  $-C_3OSO$ , the other  $-CH_2C_6C_5$ , the associated X representing -CI; or  $-(CH_2)_pCH_3$  with p a integer from 3 to 11, the associated X representing Br or Ir.

/O 01/55226 A2



(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

#### Publiée:

 sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(57) Abrégé: Cette dispersion aqueuse saline d'un copolymère hydrosoluble obtenu à partir d'une composition de monomères hydrosolubles, comprend, pour 100 parties en moles, de 2 à 100 parties en moles d'au moins un composé de formule (I)  $R^1 = H$  ou  $-CH_3$ ;  $R^2 = -CH_3$ ;  $-C_2H_5$ ;  $-C_3H_7$  ou  $-C_4H_9$ ; et le composé (I) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les  $R^3$ , X' et + associés à cet azote sont entre crochets; lorsque le composé (I) est quaternisé sur un seul azote,  $R^3$  et X' ont les significations suivantes: (1)  $R^3 = -CH_2-C_6H_5$ ; et X' =  $CI^-$  ou  $CH_3OSO_3$ ; ou (2)  $R^3 = -(CH_2)_pCH_3$  avec p entier de 3 à 11; et X' représente Br ou I'; lorsque le composé (I) est quaternisé sur les deux azotes, les deux X' peuvent être identiques ou différents et les deux  $R^3$  peuvent être identiques ou différents, auquel cas (3)  $R^3 = -CH_2C_6H_5$ ; et X' =  $CI^-$ ; ou (4)  $R^3 = -(CH_2)_pCH_3$  avec p entier de 3 à 11; et X' = Br' ou I'; (5) parmi les composés (I) quaternisés sur les deux azotes et ayant les deux  $R^3$  différents, si l'un des  $R^3 = -CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ou  $-C_3H_7$ ; et X' =  $CI^-$  ou  $CH_3OSO_3$ , l'autre =  $-CH_2C_6H_5$ , le X' associé représentant  $CI^-$ , ou =  $-(CH_2)_pCH_3$  avec p entier de 3 à 11, le X' associé représentant Br' ou I'.

20

30

DISPERSIONS AQUEUSES SALINES DE (CO) POLYMÈRES HYDROSOLUBLES À BASE DE MONOMÈRES CATIONIQUES, LEUR PROCÉDÉ DE FABRICATION ET LEURS APPLICATIONS.

La présente invention porte sur des dispersions 5 aqueuses salines de (co)polymères hydrosolubles à base de monomères cationiques, sur la préparation de ces dispersions et sur leurs applications.

ces monomères cationiques, certains sont nouveaux, faisant l'objet d'une demande de brevet français 10 déposée ce jour au nom de la Société déposante et ayant pour titre "Nouveaux monomères à groupes amino quaternaires, leur procédé de fabrication, et les nouveaux (co)polymères obtenus à partir de ces nouveaux monomères". Ce nouveau procédé de fabrication s'applique également à des monomères connus, conformément à une demande de brevet français également déposée ce jour au nom de la Société déposante.

Ces nouveaux monomères cationiques permettent l'obtention de (co)polymères hydrosolubles, insolubles dans une solution aqueuse de sels minéraux, mais solubles par simple dilution à l'eau. Cette propriété des (co)polymères est ainsi mise à profit pour générer, par précipitation, en cours de polymérisation en milieu aqueux salin, particules de (co)polymères qui sont stabilisées par un second (co)polymère, soluble quant à lui dans le milieu et 25 qui joue le rôle de dispersant. Les dispersions aqueuses de (co)polymères hydrosolubles ainsi obtenues, qui font l'objet de la présente invention, sont utilisées dans diverses applications, lesquelles font également l'objet de la présente invention.

Les polymères hydrosolubles sont utilisés pour particulier, et, en applications différentes floculants pour le traitement des eaux urbaines, résiduaires et industrielles, la déshydratation des boues générées, comme épaississants et agents de traitement des sols. 35 est bien connu que les systèmes aqueux de tels polymères hydrosolubles à haut extrait sec sont gélatineux et présentent des viscosités très élevées, qui rendent leur

25

35

manipulation et leur stockage difficiles. Le problème posé à l'homme du métier est la réalisation de tels systèmes aqueux mais ayant à la fois un extrait sec élevé et une faible viscosité.

Les procédés conventionnels de synthèse de ces polymères comprennent la polymérisation en solution, en suspension inverse et en émulsion inverse. La polymérisation en solution et la polymérisation en suspension inverse conduisent à des produits à l'état de poudre qui présentent l'inconvénient de générer de la poussière au moment de l'utilisation, de se dissoudre difficilement dans l'eau et de ne pas pouvoir former des solutions aqueuses de polymères de concentration élevée qui puissent être manipulées aisément. Outre cette mise en oeuvre incommode qui est propre à l'état pulvérulent du produit, ces deux procédés présentent un désavantage en termes de productivité, d'une part en raison de la faible concentration en monomère utilisée en cours de polymérisation, et, d'autre part, à cause d'une étape de 20 séchage et/ou broyage induisant une augmentation du temps de cycle et un surcoût de consommation d'énergie. Le procédé en émulsion inverse qui est connu depuis environ deux décennies conduit quant à lui à un produit ayant un solvant organique polluant.

Pour remédier à ces inconvénients, il a développé nouvelle technique de polymérisation une conduisant à des dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles dont l'originalité réside sur le plan de la présentation, c'est-à-dire exemptes de solvant polluant, ne 30 générant pas de poussière, rapidement solubles dans l'eau, de faible viscosité à taux de polymère élevé et prêtes à l'emploi. En revanche, cette technologie nécessite la mise au point des dispersants polymères adaptés pour la stabilité du polymère dispersé en milieu salin ou non salin.

Certains auteurs ont préparé des polymères hydrosolubles cationiques ou non ioniques par polymérisation de monomères hydrosolubles en présence de dispersant polymère de faible masse. Le brevet européen EP-B-170 394

décrit une dispersion de particules de gel de polymère de taille supérieure à 20 µm dans une solution de dispersant de poly(acrylique de sodium) ou de poly(chlorure de diallyldiméthylammonium). Cependant, ce produit présente l'inconvénient d'avoir une viscosité élevée après une longue période de stockage, la viscosité ne pouvant être diminuée qu'après cisaillement ou agitation.

Les demandes de brevets européens EP-A-183 466 et EP-A-525 751, les brevets américains US-A-4 929 655 et US-A-5 006 590 et la demande de brevet européen EP-A-657 478 proposent le cas de polymérisation précipitante en milieu salin de monomères hydrosolubles, dont le polymère précipite sous forme de particules, puis est dispersé par le biais de l'agitation et stabilisé par des dispersants polymères de faible masse, solubles quant à eux en milieu salin. Par ailleurs, ces particules sont difficiles à stabiliser à raison de leur grosse taille (2-50 μm).

Le problème qui se pose par conséquent à l'homme du métier comprend :

- 20 (1) d'une part, la mise au point de dispersants polymères solubles en milieu aqueux salin et assurant une bonne stabilité des particules ; et
- (2) d'autre part la mise au point de comonomères hydrosolubles, permettant la fabrication de copolymères 25 insolubles dans une solution aqueuse de sels, pour permettre, par précipitation, la formation particules et, par conséquent, la dispersion polymère dite "émulsion eau/eau".

En ce qui concerne le dispersant, deux approches peuvent être envisagées pour atteindre cet objectif de stabilisation : d'une part en viscosifiant la phase continue par le biais des effets associatifs apportés par le dispersant pour éviter la sédimentation des particules, et, d'autre part, en favorisant une adsorption efficace du dispersant à la surface des particules pour une meilleure efficacité en tant que colloïde protecteur, pour éviter la coalescence des particules. Dans ce dernier cas, les motifs

25

hydrophobes présents dans la structure du dispersant peuvent fortement y contribuer. Ces dispersants doivent avoir des faibles masses, pour assurer leur solubilité en milieu aqueux salin et posséder des fonctions cationiques nécessaires pour la floculation. Les dispersants typiques polymérisations sont le poly(chlorure diallyldiméthylammonium) ou le copolymère chlorure diallyldiméthylammonium/chlorure de (méth)acryloyloxyéthyldiméthylhexadécylammonium (cf. demande de brevet européen EP-A-657 478). Dans ce dernier cas, il est décrit que le caractère associatif peut être assuré par les chaînes alkyle du chlorure de (méth)acryloyloxyéthyldiméthylhexadécylammonium. La synthèse de ce dispersant s'opère en milieu aqueux, ne permettant ainsi que l'utilisation du second 15 comonomère qui certes est moins hydrophile que le chlorure de diallyldiméthylammonium, mais doit être hydrosoluble. Ce point limite considérablement le caractère hydrophobe de ces copolymères dispersants. Il est important de préciser qu'une augmentation du caractère hydrophobe devrait permettre l'obtention d'une dispersion de fluidité améliorée.

En ce qui concerne le polymère précipité à stabiliser, des copolymères cationiques ou amphotères sont obtenus en polymérisant en présence de dispersant, d'eau et de sels, un mélange de monomères hydrosolubles. Le copolymère n'étant pas soluble en milieu aqueux salin, il se forme des particules de polymère, par précipitation, en raison de la diminution des répulsions électrostatiques du polyélectrolyte de masse molaire élevée. Le mélange typique 30 de monomère pour ce type de polymérisation est constitué de (méth) acrylamide, de chlorure de (méth) acryloxyéthyldiméthyltriméthyl ammonium et le chlorure de (méth) acryloxyéthyldiméthyldiméthyl benzyl ammonium (brevet américain US-A-4 929 655). Ce dernier joue un rôle important dans la 35 précipitation du polymère cationique formé en cours de synthèse et dans la formation de particules. Le brevet américain US-A-5 587 415 montre qu'il est possible de s'affranchir de ce monomère en le substituant par un autre

25

équivalent dans lequel le groupe benzyle est remplacé par une chaîne alkyle suffisamment hydrophobe en  $C_{4-10}$ . même, le brevet américain US-A-5 614 602 montre qu'on peut atteindre le même résultats en substituant partiellement le 5 (méth)acrylamide par un N-alkylacrylamide ou par N, N-dialkylacrylamide. La demande de brevet européen EP-A-0 717 056 revendique des dispersions de polymères hydrosolubles amphotères à base de monomères cationiques, dont le chlorure de (méth)acryloxyéthyldiméthyldiméthyl 10 benzyl ammonium, et anioniques (acide acrylique), synthétisées en présence de dispersant.

La Société déposante a maintenant découvert des monomères cationiques qui permettent la préparation de polymères hydrosolubles, insolubles dans une solution 15 aqueuse de sels minéraux, mais solubles par simple dilution Elle a ainsi mis au point un procédé de préparation de nouvelles dispersions aqueuses de polymères hydrosolubles, stabilisées par un dispersant polymère, ces dispersions aqueuses répondant aux objectifs fixés de présenter une bonne fluidité et une bonne stabilité au stockage.

La présente invention a donc d'abord pour objet une dispersion aqueuse saline d'un copolymère hydrosoluble obtenu à partir d'une composition de monomères, comprenant pour 100 parties en moles :

(1) de 2 à 100 parties en moles d'au moins un monomère de formule (I):

$$CH_{2} = C - C$$

$$CH_{2} - N$$

$$R$$

$$R$$

$$(I)$$

10

15

20

25

dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représente H ou -CH<sub>3</sub>;
- $R^2$  représente -CH<sub>3</sub> ; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; et
- le composé (I) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les  $\mathbb{R}^3$ ,  $\mathbb{X}^\Theta$  et  $^\oplus$  associés à cet azote sont entre crochets;
- lorsque le composé (I) est quaternisé sur un seul azote,  $\mathbb{R}^3$  et  $\mathbb{X}^\Theta$  ont les significations suivantes:
  - (1)  $R^3$  représente  $-CH_2C_6H_5$ ; et  $X^\Theta$  représente  $Cl^\Theta$  ou  $CH_3OSO_3^\Theta$ ; ou
  - (2)  $R^3$  représente  $(CH_2)_p CH_3$  avec p entier de 3 à 11 ; et  $X^\Theta$  représente  $Br^\Theta$  ou  $I^\Theta$  ;
- lorsque le composé (I) est quaternisé sur les deux azotes, les deux X<sup>O</sup> peuvent être identiques ou différents et les deux R<sup>O</sup> peuvent être identiques ou différents, auquel cas :
  - (3)  $R^3$  représente  $-CH_2-C_6H_5$  ; et  $X^\Theta$  représente  $C1^\Theta$  ; ou
  - (4)  $R^3$  représente  $-(CH_2)_pCH_3$  avec p entier de 3 à 11 ; et  $X^\Theta$  représente  $Br^\Theta$  ou  $I^\Theta$  ;
  - (5) parmi les composés (I) quaternisés sur les deux azotes et ayant les deux  $R^3$  différents, si l'un des  $R^3$  représente  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ou  $-C_3H_7$ ; et  $X^\Theta$  représente  $Cl^\Theta$  ou  $CH_3OSO_3^\Theta$ , l'autre représente  $-CH_2C_6H_5$ , le  $X^\Theta$  associé représentant  $Cl^\Theta$ , ou représente  $-(CH_2)_pCH_3$  avec p entier de 3 à 11, le  $X^\Theta$  associé représentant  $Br^\Theta$  ou  $I^\Theta$ ;
- 30 (2) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de formule (II) :

$$CH_{2} = C - C - N$$

$$0 \qquad R^{10}$$
(II)

dans laquelle :

- $R^8$  représente H ou  $-CH_3$ ;
- ${\bf R}^9$  et  ${\bf R}^{10}$ , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H ou alkyle en C<sub>1-5</sub> ;

5

de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de (3) formule (III) :

dans laquelle :

- R<sup>11</sup> représente H ou -CH<sub>3</sub>; 15
  - A<sup>1</sup> représente -O- ou -NH- ;
  - $\mathrm{B}^1$  représente - $\mathrm{CH}_2\mathrm{CH}_2$  , - $\mathrm{CH}_2\mathrm{CH}_2\mathrm{CH}_2$  ou -CH2CHOHCH2- ;
- ${
  m R}^{12}$  représente H, -CH $_3$  ou -CH $_2$ CH $_3$  ;  ${
  m R}^{13}$  et  ${
  m R}^{14}$  représentent chacun -CH $_3$  ou -CH $_2$ CH $_3$  ; 20
  - $X^1$  représente un anion monovalent, tel que Cl ,  $\Theta$   $\Theta$   $\Theta$   $\Theta$  SCN , CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> et Br ;
- 25 de 0 à 50 parties en moles d'au moins un monomère anionique choisi parmi les acides carboxyliques à insaturation éthylénique, les acides sulfuriques à insaturation éthylénique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique, et leurs dérivés (tels que 30 par exemple les sels) ;
  - (5) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de la formule (IV) :

dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représente H ou -CH<sub>3</sub> ;

-  $R^2$  représente -CH<sub>3</sub> ; - $C_2H_5$  ou - $C_3H_7$  ; et

- le composé (IV) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les R<sup>3</sup>, X<sup>0</sup> et <sup>0</sup> associés à cet azote sont entre crochets;

-  $R^3$  représente -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ; et

- X<sup>O</sup> représente Cl<sup>O</sup> ou CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>O ; et

lorsque le composé (IV) est quaternisé sur les deux azotes, les deux  $X^\Theta$  peuvent être identiques ou différents et les deux  $R^3$  peuvent être identiques ou différents.

Le monomère de formule (I) préféré est le composé 15 de formule (Ia) :

$$CH_{2} = CH - C$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4} - N$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{5} - CH_{3}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3} - CH_{3}$$

$$CH_{4} - CH_{3}$$

$$CH_{5} - CH_{5}$$

$$CH_{5} - CH_{5$$

A titre d'exemples de monomères (2), on peut citer l'acrylamide, le N-méthylacrylamide et le N,N-diméthylacrylamide.

A titre d'exemples de monomères (3), on peut citer les halogénures (chlorures) de (méth)acryloxyéthyltriméthyl ammonium.

A titre d'exemples de monomères (4), on peut citer l'acide (méth)acrylique et l'acide 3-sulfopropyl-(méth)acrylate.

A titre d'exemple de monomère (5), on peut citer le composé de formule (IVa) :

$$CH_{2} = CH - C$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

Conformément à un mode de réalisation préféré des dispersions selon l'invention, celles-ci contiennent :

- (A) de 10 à 50 parties en poids, en particulier de 15 à 30 parties en poids, de (co)polymère dispersé à base de la composition des monomères (1) à (5) précités;
- (B) de 0,5 à 25 parties en poids, en particulier de 1 à 10 parties en poids, d'au moins un (co)polymère dispersant; et
- (C) de 10 à 45 parties en poids, en particulier de 21,5 à 34 parties en poids, d'au moins un sel minéral tel que la solution aqueuse dudit sel dissout ledit (co)polymère dispersant sans dissoudre ledit (co)polymère dispersé formé en cours de polymérisation, le complément étant constitué par l'eau.

Le ou les (co)polymères dispersants (B) sont choisis parmi les (co)polymères de masse molaire inférieure à 600 000, cationiques, amphotères ou non ioniques, solubles ou partiellement solubles en milieu aqueux salin.

A titre d'exemple, on peut indiquer :

- le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) ;
- le poly(chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium);
- les copolymères à base de chlorure de diallyldiméthylammonium ou de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium;
- les copolymères styrène-anhydride maléique imidisés et quaternisés par un chlorure d'alkyle ou de benzyle ou par un acide;
- le poly(chlorure d'acrylamido propyl propyl triméthyl
   ammonium);
  - le polyacrylamide;
  - le poly(alcool vinylique); et
  - le poly(oxyde d'éthylène).

Les dispersants préférés sont :

- 20 les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle soit une chaîne alkyle;
- les polymères amphotères à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium, d'acide méthacrylique et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle soit une chaîne alkyle;
- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure de diallyldiméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle soit une chaîne alkyle; et
- 35 les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de (méth) acrylate d'alkyle à longue chaîne en  $C_{1,2-3,0}$ ,

le méthacrylate polyéthoxy avec un groupement triphényl styryle étant représenté par la formule (V) :

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ CH_{2} = C - C - O \\ O \end{array} \begin{array}{c} CH_{2} - CH_{2} - O \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c$$

avec r entier de 1 à 60.

Le ou les sels (C) sont des sels minéraux dont la solution aqueuse dissout les polymères dispersants sans dissoudre le polymère dispersé formé au cours de la polymérisation. Les sels représentatifs sont le sulfate d'ammonium, le sulfate de sodium, le sulfate d'aluminium, le chlorure de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hydrogénophosphate de sodium. Ces sels kosmotropiques peuvent être combinés avec un sel chaotropique tel que le thiocyanate de sodium ou le thiocyanate d'ammonium.

La présente invention porte également sur un procédé de fabrication d'une dispersion aqueuse telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on conduit une polymérisation radicalaire en milieu aqueux salin du ou des monomères (1) à (4) tels que définis ci-dessus, en présence d'au moins un dispersant polymère (B) tel que défini ci-dessus, et d'au moins un sel minéral (C) tel que défini ci-dessus.

On prépare la dispersion aqueuse en utilisant notamment :

de 10 à 50 parties en poids, notamment de 15 à
 30 parties en poids, de la composition des monomères hydrosolubles (1) à (5) précités;

PCT/FR01/00184 WO 01/55226

- de 0,5 à 25 parties en poids, notamment de 1 à 10 parties en poids, du ou des dispersants polymères (B) ; et
- de 10 à 45 parties en poids, notamment de 21,5 à 5 34 parties en poids, du ou des sels (C), ces parties étant rapportées à 100 parties en poids du mélange réactionnel constitué par l'eau, le ou les polymères dispersants (B), le ou les sels (C) et la composition des monomères (1) à (5).
- 10 Le ou les sels (C) peuvent être ajoutés en deux fois. Ainsi, pendant la polymérisation, on peut ajouter 10 à 30 parties en poids de sel(s), de préférence 16,5 à 25 parties en poids, et, en post-addition, rajouter 2 à 15 parties en poids de sel(s). La totalité du ou des sels peut également être ajoutée pendant la polymérisation. 15

La polymérisation peut être amorcée par différents moyens, comme les générateurs de radicaux libres tels que les peroxydes, les composés diazoïques ou les persulfates, ou par irradiation. Le mode préféré selon l'invention est l'amorçage par le dichlorhydrate de 2,2'-azo-bis(N,N'diméthylèneisobutyramidine) ou le chlorhydrate de 2,2'-azobis (2-aminopropane). Ces amorceurs peuvent être combinés avec un accélarateur de décomposition. La température de polymérisation est comprise entre -40°C et 160°C, étant de 25 préférence de 30 à 95°C. La conversion est supérieure à 99%.

20

La présente invention porte également l'utilisation des dispersions de (co)polymères hydrosolubles telles que définies ci-dessus ou préparées par le procédé 30 tel que défini ci-dessus, comme agents de floculation pour le traitement des eaux usées ; agents déshydratants ; agents de rétention de fibres et charges dans les procédés de fabrication du papier ; agents facilitant le nettoyage de supports tels que le textile ; agents de dispersion de 35 charges ; agents d'inhibition pour le transfert de pigments et colorants sur divers supports tels que le textile ; et épaississants.

Les exemples qui vont suivre, donnés à titre indicatif, permettent de mieux comprendre l'invention. Dans ces exemples, les parties et pourcentages indiqués sont en poids sauf indication contraire, et les abréviations suivantes ont été utilisées :

ADAME : acrylate de diméthylaminoéthyle

ADAMQUAT MC : chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl

ammonium

ADAMQUAT BZ : chlorure d'acryloxyéthyldiméthyl-benzyl

10 ammonium

S-ADAME : acrylate de (2-diméthylamino-1-

diméthylaminométhyl)éthyle :

 $CH_{2}$  =  $CH_{2}$   $CH_{2}$   $CH_{3}$   $CH_{2}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{2}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$ 

S-ADAMQUAT 2BZ : composé de la formule (Ia) précitée

SIPOMER SEM : méthacrylate polyéthoxy avec un

groupement triphényl styryle, de

formule :

$$CH_{2} = C - C - C - C + CH_{2} - CH_$$

AMA ; acide méthacrylique

ABAH : chlorhydrate de 2,2'-azo-bis-(2-

amino-propane)

VA-044 : dichlorhydrate de 2,2'-azo-bis-

5 (N, N'-diméthylèneisobutyramidine)

## EXEMPLE 1 (DE PRÉPARATION) :

#### (a) Synthèse du S-ADAME

Dans un réacteur en verre de 1 litre, on charge :

- 10 292 g de 1,3-bis-diméthylamino-2 propanol;
  - 242 g de triéthylamine ; et
  - 0,373 g de phénothiazine en tant que stabilisant.

Dans ce mélange agité, sous bullage d'air, à température ambiante, on ajoute, en 1 heure, 226 g d'anhydride acrylique. La température augmente pour atteindre 50°C. Après 2 heures supplémentaires de réaction, le mélange est refroidi et on ajoute 50 ml d'eau. Après décantation, on obtient une phase organique supérieure de 450 g, laquelle est distillée sous pression réduite pour isoler 250 g du composé de l'intitulé (pureté GC ≥ 99%).

### (b) Quaternisation du S-ADAME en S-ADAMOUAT 2BZ

Dans un réacteur en verre de 250 ml, on charge 44,2 g du S-ADAME obtenu au point (a) stabilisé avec 5 1500 ppm d'éther méthylique de l'hydroquinone et 150 g de  $\mathrm{CHCl}_3$ . Le mélange sous agitation et sous bullage d'air est porté à 50°C. On ajoute en 1 heure, 55,9 g de chlorure de benzyle. Après 25 heures de réaction, l'acrylate de départ a disparu et l'on ajoute 33 g d'eau. On décante une phase supérieure qui est débarrassée des traces de CHCl3 par 10 stripping à l'air à 45°C sous pression réduite  $(P = 1,33 \times 10^4 Pa)$  (100 mm Hg)). On obtient ainsi 115,2 g de solution aqueuse contenant 75% de monomère cationique quaternaire ayant la structure attendue, déterminée par RMN  $^{13}$ C. Ce monomère est appelé S-ADAMQUAT 2BZ. 15

### EXEMPLE 2 : Préparation d'un copolymère dispersant

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit sous agitation :

- 703,3 parties d'eau ;
- 20 36, 83 parties de styrène ;
  - 339,4 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC;
     et
- 33,6 parties de solution aqueuse commerciale constituée de SIPOMER SEM, AMA et eau dans les proportions de 60% de SIPOMER SEM, 20% d'AMA et 20% d'eau.

On porte le réacteur à 70°C sous balayage d'azote et agitation (150 tpm; agitateur à ancre). On introduit ensuite, quand la température du milieu réactionnel est 30 stabilisée à 70°C, 0,2 partie d'ABAH. Après 3 heures de réaction à 70°C, on porte la température du milieu réactionnel à 80°C et on introduit 0,2 partie d'ABAH. Après 2 heures de cuisson à 80°C, on refroidit et on récupère une solution à 30,3% de copolymère hydrosoluble ayant la 35 composition molaire:

16

styrène / ADAMQUAT MC / SIPOMER SEM / AMA 19,23 / 76,25 / 0,67 / 3,84.

EXEMPLE 3: Préparation d'une dispersion de copolymère hydrosoluble stabilisée par le copolymère dispersant de l'Exemple 2

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous agitation :

- 68,7 parties d'eau;
- 59,38 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2;
  - 27,26 parties de la solution aqueuse à 75% de S-ADAMQUAT 2BZ obtenue à l'Exemple 1;
  - 48,46 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau ;
- 15 19,16 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC; et
  - 48 parties de sulfate d'ammonium.

On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,050 partie de VA-044 dilué dans 5 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,024 partie de VA-044 dilué dans 2,5 parties d'eau, et on laisse la réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h 30, on réalise une post-addition de :

- 18 parties de sulfate d'ammonium ;
- 0,3 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
- 3 parties d'acide acétique.

Après 1 heure de mélange, on refroidit à  $30\,^{\circ}\text{C}$ , et 30 on vide le réacteur.

On obtient une dispersion stable de copolymère acrylamide / S-ADAMQUAT 2BZ / ADAMQUAT MC 73.29 / 9,70 / 17,05 molaire,

stabilisée par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et 35 ayant une viscosité Brookfield de 620 mPa.s (620 cP) à 25°C.

# EXEMPLE 4: Préparation d'une dispersion de copolymère hydrosoluble stabilisée par le dispersant copolymère dispersant de l'Exemple 2

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous 5 agitation :

- 68,7 parties d'eau;
- 59,38 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2;
- 10 20,35 parties de la solution aqueuse à 75% de S-ADAMQUAT 2BZ obtenue à l'Exemple 1;
  - 48,58 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau ;
  - 25,56 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC; et
- 15 48 parties de sulfate d'ammonium.

On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,050 partie de VA-044 dilué dans 5 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,025 partie

- de VA-044 dilué dans 2,5 parties d'eau, et on laisse la réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h 30, on réalise une post-addition de :
  - 18 parties de sulfate d'ammonium ;
- 25 0,3 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
  - 3 parties d'acide acétique.

Après 1 heure de mélange, on refroidit à 30°C, et on vide le réacteur.

On obtient une dispersion stable de copolymère acrylamide / S-ADAMQUAT 2BZ / ADAMQUAT MC

71,0 / 7,0 / 22,0 molaire, stabilisée par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et ayant une viscosité Brookfield de 1300 mPa.s (1300 cP) à 25°C.

18

EXEMPLE 5 : Préparation d'une dispersion de copolymère hydrosoluble stabilisée par le copolymère dispersant de l'Exemple 2

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous 5 agitation :

- 68,7 parties d'eau ;
- 59,38 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2;
- 10 13,66 parties de la solution aqueuse à 75% de S-ADAMQUAT 2BZ obtenue à l'Exemple 1;
  - 48,74 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau;
  - 31,73 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC; et
- 15 48 parties de sulfate d'ammonium.

On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,050 partie de VA-044 dilué dans 5 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,025 partie

- de VA-044 dilué dans 2,5 parties d'eau, et on laisse la réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On rajoute 18 parties de sulfate d'ammonium ; et on chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h 30, on réalise ensuite une post-addition de :
- 25 0,3 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
  - 3 parties d'acide acétique.

Après 1 heure de mélange, on refroidit à 30°C, et on vide le réacteur.

On obtient une dispersion stable de copolymère acrylamide / S-ADAMQUAT 2BZ / ADAMQUAT MC

69,0 / 4,55 / 26,45 molaire, stabilisée par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et ayant une viscosité Brookfield de 5600 mPa.s (5600 cP) à 25°C.

EXEMPLE 6: Préparation d'une dispersion de copolymère hydrosoluble stabilisée par le copolymère dispersant de l'Exemple 2

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous 5 agitation :

- 68,7 parties d'eau;
- 59,38 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2;
- 10 19,22 parties de la solution aqueuse à 75% de S-ADAMQUAT 2BZ obtenue à l'Exemple 1;
  - 42,0 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau;
  - 30,73 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC;
- 15 48 parties de sulfate d'ammonium.

On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,050 partie de VA-044 dilué dans 5 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,025 partie

- de VA-044 dilué dans 2,5 parties d'eau, et on laisse la réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h 30, on réalise une post-addition de :
  - 18 parties de sulfate d'ammonium ;
- 25 0,3 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
  - 3 parties d'acide acétique.

Après 1 heure de mélange, on refroidit à 30°C, et on vide le réacteur.

On obtient une dispersion stable de copolymère acrylamide / S-ADAMQUAT 2BZ / ADAMQUAT MC

65,0 / 7,0 / 28,0 molaire, stabilisée par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et ayant une viscosité Brookfield de 300 mPa.s (300 cP) à 25°C.

EXEMPLE 7: Préparation d'une dispersion de copolymère hydrosoluble stabilisée par le copolymère dispersant de l'Exemple 2

Dans un réacteur de 1 litre, on introduit, sous 5 agitation :

- 69,0 parties d'eau;
- 59,38 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenu à l'Exemple 2;
- 10 11,67 parties de la solution aqueuse à 75% de S-ADAMQUAT 2BZ obtenue à l'Exemple 1;
  - 44,64 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau;
  - 36,16 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC; et
- 15 66 parties de sulfate d'ammonium.

On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,050 partie de VA-044 dilué dans 5 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,025 partie

- de VA-044 dilué dans 2,5 parties d'eau, et on laisse la réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h 30, on réalise une post-addition de :
  - 4 parties de sulfate d'ammonium ;
- 25 0,3 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
  - 3 parties d'acide acétique.

Après 1 heure de mélange, on refroidit à 30°C, et on vide le réacteur.

On obtient une dispersion stable de copolymère acrylamide / S-ADAMQUAT 2BZ / ADAMQUAT MC

65,0 / 4,0 / 31,0 molaire, stabilisée par le dispersant copolymère de l'Exemple 2 et ayant une viscosité Brookfield de 12 000 mPa.s (12 000 cP) à 25°C.

# EXEMPLE 7 (COMPARATIF): Préparation d'une dispersion de polymère hydrosoluble sans S-ADAMQUAT 2BZ

Dans un réacteur de 3 litres, on introduit, sous 5 agitation :

- 240,5 parties d'eau;
- 207,83 parties de la solution aqueuse à 30,3% de copolymère dispersant hydrosoluble obtenue à l'Exemple 2;
- 10 42,98 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT BZ;
- 161,8 parties d'acrylamide à 50% dans l'eau;
  - 118,40 parties de solution aqueuse à 80% d'ADAMQUAT MC;
  - 168 parties de sulfate d'ammonium.
- On porte le réacteur à 53°C pendant 30 minutes sous balayage d'azote et on introduit 0,175 partie de VA-044 dilué dans 17,5 parties d'eau. La température est maintenue à 53°C pendant 2 heures. Ensuite, on rajoute 0,0088 partie de VA-044 dilué dans 8,75 parties d'eau, et on laisse la réaction se dérouler pendant 30 minutes supplémentaires à 53°C. On chauffe le réacteur à une température de 60°C et au bout de 2h30, on réalise une post-addition de :
  - 63 parties de sulfate d'ammonium ;
  - 1,05 partie de thiocyanate d'ammonium ; et
- 25 10,5 parties d'acide acétique.

Le produit prend en masse au bout d'une heure de polymérisation et l'on obtient un gel constitué de copolymère

acrylamide / ADAMQUAT BZ / ADAMQUAT MC

30 65,0 / 7,0 / 28,0 molaire

et du dispersant copolymère de l'Exemple 2 et ayant une forte viscosité, non mesurable par le dispositif précédent.

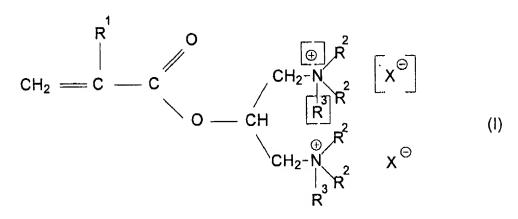
Il n'est donc pas possible d'obtenir une dispersion si le copolymère contient 7% en moles d'ADAMQUAT BZ. Le S-ADAMQUAT 2BZ utilisé à 7% molaire et même à des taux plus faibles (4% molaire) permet d'obtenir des dispersions fluides. On peut donc conclure que le S-ADAMQUAT 2BZ est performant à faibles doses, ce qui n'est pas le cas de l'ADAMQUAT BZ.

15

25

#### REVENDICATIONS

- 1 Dispersion aqueuse saline d'un (co)polymère hydrosoluble obtenu à partir d'une compositions de monomères hydrosolubles, comprenant pour 100 parties en moles :
- 5 (1) de 2 à 100 parties en moles d'au moins un composé de formule (I) :



dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représente H ou -CH<sub>3</sub> ;
- $R^2$  représente -CH<sub>3</sub> ; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ; -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; et
- le composé (I) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les  $R^3$ ,  $X^\Theta$  et  $^{\oplus}$  associés à cet azote sont entre crochets ;
  - lorsque le composé (I) est quaternisé sur un seul azote, R<sup>3</sup> et X<sup>0</sup> ont les significations suivantes:
    - (1)  $R^3$  représente  $-CH_2C_6H_5$  ; et  $X^\Theta$  représente  $Cl^\Theta$  ou  $CH_3OSO_3^\Theta$  ; ou
    - (2)  $R^3$  représente  $-(CH_2)_pCH_3$  avec p entier de 3 à 11 ; et  $X^\Theta$  représente  $Br^\Theta$  ou  $I^\Theta$  ;
- 20 lorsque le composé (I) est quaternisé sur les deux azotes, les deux X<sup>O</sup> peuvent être identiques ou différents et les deux R<sup>O</sup> peuvent être identiques ou différents, auquel cas :
  - (3)  $R^{\bar{3}}$  représente  $-CH_2-C_6H_5$  ; et  $X^\Theta$  représente  $Cl^\Theta$  ; ou
  - (4)  $R^3$  représente  $(CH_2)_p CH_3$  avec p entier de 3 à 11 ; et  $X^\Theta$  représente  $Br^\Theta$  ou  $I^\Theta$  ;

- (5) parmi les composés (I) quaternisés sur les deux azotes et ayant les deux  $R^3$  différents, si l'un des  $R^3$  représente  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  ou  $-C_3H_7$ ; et  $X^\Theta$  représente  $Cl^\Theta$  ou  $CH_3OSO_3^\Theta$ , l'autre représente  $-CH_2C_6H_5$ , le  $X^\Theta$  associé représentant  $Cl^\Theta$ , ou représente  $-(CH_2)_pCH_3$  avec p entier de 3 à 11, le  $X^\Theta$  associé représentant  $Br^\Theta$  ou  $I^\Theta$ ;
- (2) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de formule (II) :

$$CH_2 = C - C - N$$
 $R^9$ 
 $CH_2 = C - C - N$ 
 $R^{10}$ 

5

dans laquelle :

- $R^8$  représente H ou -CH $_3$ ;
- ${\bf R}^9$  et  ${\bf R}^{10}$ , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H ou alkyle en  ${\bf C}_{1-5}$ ;

20

(3) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de formule (III) :

25 
$$CH_2 = C - C - A^1 - B^1 - N$$
  $R^{12} R^{13}$   $(III)$ 

dans laquelle :

- $R^{11}$  représente H ou -CH<sub>3</sub>;
- 30  $A^1$  représente -O- ou -NH-;
  - $B^1$  représente - $CH_2CH_2$  , - $CH_2CH_2CH_2$  ou - $CH_2CHOHCH_2$  ;
  - $R^{12}$  représente H, -CH<sub>3</sub> ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;
  - $R^{13}$  et  $R^{14}$  représentent chacun CH<sub>3</sub> ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;
- 35 x<sup>1</sup> représente un anion monovalent ;

15

20

- (4) de 0 à 50 parties en moles d'au moins un monomère anionique choisi parmi les acides carboxyliques à insaturation éthylénique, les acides sulfuriques à insaturation éthylénique, les acides sulfoniques à insaturation éthylénique et leurs dérivés; et
  - (5) de 0 à 95 parties en moles d'au moins un monomère de la formule (IV) :

$$CH_{2} = C - C$$

$$CH_{2} - N$$

$$R^{2}$$

$$CH_{2} - N$$

$$R^{3}$$

$$R^{2}$$

$$CH_{2} - N$$

$$R^{2}$$

$$CH_{2} - N$$

$$R^{3}$$

$$R^{2}$$

$$CH_{2} - N$$

$$R^{3}$$

$$R^{2}$$

$$CH_{3} - N$$

$$CH_{2} - N$$

$$R^{3}$$

$$R^{2}$$

$$CH_{3} - N$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$CH_{3} - N$$

$$CH_{3}$$

dans laquelle :

10 - R<sup>1</sup> représente H ou -CH<sub>3</sub>;

-  $R^2$  représente -CH<sub>3</sub>; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; et

- le composé (IV) est facultativement quaternisé sur l'un des azotes, ce qui est symbolisé par le fait que les  $R^3$ ,  $X^\Theta$  et  $^\Theta$  associés à cet azote sont entre crochets ;
- $R^3$  représente -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ; et
- $X^{\Theta}$  représente  $Cl^{\Theta}$  ou  $CH_3OSO_3^{\Theta}$ ; et
- lorsque le composé (IV) est quaternisé sur les deux azotes, les deux X<sup>O</sup> peuvent être identiques ou différents et les deux R<sup>3</sup> peuvent être identiques ou différents.
- 2 Dispersion aqueuse selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé (I) est celui représenté par la formule (Ia) :

$$CH_{2} = CH - C$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{4}$$

$$CH_{5}$$

$$CH_{2} - N$$

$$CH_{5}$$

$$CH_{4}$$

$$CH_{5}$$

$$CH_{5}$$

$$CH_{5}$$

$$CH_{6}$$

$$CH_{7}$$

$$CH_{1}$$

$$CH_{2}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{2}$$

- 3 Dispersion aqueuse selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait qu'elle 5 contient, pour 100 parties en poids :
  - (A) de 10 à 50 parties en poids de (co)polymère dispersé à base de la composition des monomères (1) à (5) tels que définis à l'une des revendications 1 et 2;
- (B) de 0,5 à 25 parties en poids d'au moins un (co)polymère dispersant ; et
  - (C) de 10 à 45 parties en poids d'au moins un sel minéral tel que la solution aqueuse dudit sel dissout le (co)polymère dispersant sans dissoudre le (co)polymère dispersé formé en cours de polymérisation,
- 15 le complément étant constitué par l'eau.
  - 4 Dispersion aqueuse selon la revendication 3, caractérisée par le fait qu'elle contient :
  - (A) de 15 à 30 parties en poids du (co)polymère dispersé;
- (B) de 1 à 10 parties en poids du ou des (co)polymères20 dispersants; et
  - (C) de 21,5 à 34 parties en poids du ou des sels minéraux, le complément étant constitué par l'eau.
  - 5 Dispersion selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisée par le fait que le ou les (co)polymères

15

dispersants (B) sont choisis parmi les (co)polymères de masse moléculaire inférieure à 600 000, cationiques, amphotères ou non-ioniques, solubles ou partiellement solubles en milieu aqueux salin.

- 6 Dispersion selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le ou les (co)polymères dispersants (B) sont choisis parmi :
  - le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium);
  - le poly(chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium);
- les copolymères à base de chlorure de diallyldiméthylammonium ou de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium;
  - les copolymères styrène-anhydride maléique imidisés et quaternisés par un chlorure d'alkyle ou de benzyle ou par un acide;
  - le poly(chlorure d'acrylamido propyl propyl triméthyl ammonium);
  - le polyacrylamide;
  - le poly(alcool vinylique); et
- 20 le poly(oxyde d'éthylène).
  - 7 Dispersion selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les (co)polymères dispersants sont choisis parmi :
- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle;
- les polymères amphotères à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium, d'acide méthacrylique et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle;
- les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure de diallyldiméthyl ammonium et de méthacrylate polyéthoxy avec ou sans groupement hydrophobe, ce dernier étant soit le groupement triphényl styryle, soit une chaîne alkyle;

les polymères cationiques à base de styrène, de chlorure d'acryloxyéthyltriméthyl ammonium et de (méth)acrylate d'alkyle à longue chaîne en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, le méthacrylate polyéthoxy avec un groupement triphényl styryle étant représenté par la formule (V):

$$CH_{2}=C-C-O-CH_{2}-CH_{2}-O$$

avec r entier de 1 à 60.

- à 7, caractérisée par le fait que le ou les sels (C) sont à 7, caractérisée par le fait que le ou les sels (C) sont choisis parmi le sulfate d'ammonium, le sulfate de sodium, le sulfate d'aluminium, le chlorure de sodium, le dihydrogénophosphate de sodium et l'hydrogénophosphate de sodium, ces sels kosmotropiques pouvant être combinés avec sodium, ces sels kosmotropiques pouvant être combinés avec un sel chaotropique tel que le thiocyanate de sodium ou le thiocyanate d'ammonium.
  - 9 Procédé de fabrication d'une dispersion aqueuse telle que définie à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on conduit la polymérisation radicalaire en milieu aqueux salin du ou des monomères (1) radicalaire définis à l'une des revendications 1 et 2.
  - 20 à (5) tels que définis à l'une des revendications 1 et 2, en présence d'au moins un dispersant polymère (B) tel que défini à la revendication 3, et d'au moins un sel minéral (C) tel que défini à la revendication 3.
  - - de 10 à 50 parties en poids de la composition des monomères hydrosolubles (1) à (5);

- de 0,5 à 25 parties en poids du ou des dispersants polymères (B) ; et
- de 10 à 45 parties en poids du ou des sels (C), ces parties étant rapportées à 100 parties en poids du 5 mélange réactionnel constitué par l'eau, le ou les polymères dispersants (B), le ou les sels (C) et la composition des
- monomères (1) à (5). revendication 10, selon la 11 - Procédé caractérisé par le fait que l'on prépare la dispersion aqueuse en utilisant : 10
  - de 15 à 30 parties en poids de la composition des monomères hydrosolubles (1) à (5);
  - de 1 à 10 parties en poids du ou des dispersants polymères (B); et
- de 21,5 à 34 parties en poids du ou des sels (C), ces parties étant rapportées à 100 parties en poids du 15 mélange réactionnel constitué par l'eau, le ou les polymères dispersants (B), le ou les sels (C) et la composition des monomères (1) à (5).
  - 12 Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé par le fait qu'il est conduit à une 20 température de -40°C à 160°C.
  - 13 Procédé selon la revendication caractérisé par le fait qu'il est conduit à une température
  - 25 de 30 à 95°C. 14 - Utilisation des dispersions de (co)polymères à définies que telles hydrosolubles revendications 1 à 8 ou préparée par le procédé tel que défini à l'une des revendications 9 à 13, comme agents de floculation pour le traitement des eaux usées ; agents déshydratants ; agents de rétention de fibres et charges 30 dans les procédés de fabrication du papier ; agents facilitant le nettoyage de supports tels que le textile ; agents de dispersion de charges ; agents d'inhibition pour le transfert de pigments et colorants sur divers supports
    - 35 tels que le textile ; et épaississants.